

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷: C08F 265/04, 285/00, C08L 51/00, 57/00, C04B 24/26, A01N 25/10, A61K 9/20, G01N 30/48	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/05283 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 3. Februar 2000 (03.02.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/05206 (22) Internationales Anmeldedatum: 21. Juli 1999 (21.07.99) (30) Prioritätsdaten: 198 33 066.9 22. Juli 1998 (22.07.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): ELOTEX AG [CH/CH]; Industriestrasse 17a, CH-6203 Sempach Station (CH). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WILLIMANN, Hongli [CH/CH]; Burgstrasse 2, CH-5634 Merenschwand (CH). KOELLIKER, Robert [CH/CH]; Unterhofstrasse 14, CH-6208 Oberkirch (CH). (74) Anwälte: HAGEMANN, Heinrich usw.; Hagemann, Braun & Held, Postfach 86 03 29, D-81630 München (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(54) Title: METHOD FOR PRODUCING AQUEOUS DISPERSIONS OF (CO)POLYMERS, DISPERSIONS OBTAINED USING SAID METHOD, REDISPERSIBLE POWDERS WHICH CAN BE OBTAINED FROM SAID DISPERSIONS AND USE THEREOF (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG WÄSSRIGER DISPERSIONEN VON (CO-)POLYMERISATEN, DIE DANACH ERHÄLTlichen DISPERSIONEN, AUS DEN DISPERSIONEN ERHÄLTliche REDISPERGIERBARE PULVER SOWIE DEREN VERWENDUNG (57) Abstract <p>The invention relates to a method for producing aqueous dispersions of (co)polymers using a polymer with cationic functionality, optionally with the addition of the usual additives. The polymer with cationic functionality is obtained by (co)polymerising olefinically unsaturated (co)monomers in an aqueous medium, at least one of said (co)monomers having a cationic functionality. Other (co)monomers are added and the polymerisation is carried out in the presence of suitable initiators. The polymers and/or (co)monomers are chosen and the method is controlled in such a way that a (co)polymer particle is formed with heterogeneous morphology and the resulting dispersed (co)polymer has a glass transition temperature T_g of more than approximately 50 °C. The invention also relates to a method for forming the polymer with cationic functionality in the presence of a seed in situ, and to redispersible powders and their use.</p> (57) Zusammenfassung <p>Verfahren zur Herstellung wäßriger Dispersionen von (Co-)Polymerisaten unter Verwendung eines Polymers mit kationischer Funktionalität, gegebenenfalls unter Einsatz üblicher Zusätze, wobei das Polymer mit kationischer Funktionalität durch (Co-)Polymerisation im wäßrigen Medium von olefinisch ungesättigten (Co-)Monomeren erhalten wird, worin mindestens ein (Co-)Monomer eine kationische Funktionalität aufweist, weitere (Co-)Monomere zugegeben werden und in Gegenwart geeigneter Initiatoren polymerisiert wird, wobei die Polymeren und/oder (Co-)Monomeren so ausgewählt sind und das Verfahren derart gesteuert wird, daß ein (Co-)Polymerisatteilchen mit heterogener Morphologie gebildet wird und das erhaltene dispergierte (Co-)Polymerisat eine Glasumwandlungstemperatur T_g von mehr als etwa 50 °C aufweist. Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren, wonach das Polymer mit kationischer Funktionalität in Gegenwart einer Saat in situ gebildet wird. Ferner werden redispersierbare Pulver sowie deren Verwendung beschrieben.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidsschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur Herstellung wäßriger Dispersionen von (Co-)Polymerisaten, die danach
erhältlichen Dispersionen, aus den Dispersionen erhältliche redispergierbare Pulver
sowie deren Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung wäßriger Dispersionen von (Co-)Polymerisaten unter Verwendung eines Polymers mit kationischer Funktio-
10 nalität und gegebenenfalls unter Einsatz üblicher Zusätze. Ferner betrifft die Erfindung mit den Verfahren herstellbare wäßrige Dispersionen, die aus den Dispersionen erhältlichen redispergierbaren Pulver sowie deren Verwendung.

Die Stabilisierung wäßriger Polymerisatdispersionen (Latices) ist im Stand der Tech-
15 nik bekannt. Im Gegensatz zu Polymerisatlösungen sind wäßrige Polymerisatdispersionen keine thermodynamisch stabilen Systeme. Aus diesem Grund werden den Dispersionen im allgemeinen Dispergiermittel zugesetzt, welche grenzflächenstabilisierende Wirkung besitzen. In der Regel sind dies wasserlösliche Verbindungen, die entweder in Form von Schutzkolloiden oder Emulgatoren vorliegen. Emulgatoren, die
20 zumeist ein Molekulargewicht unter 1500 besitzen, wirken infolge ihres amphiphilen Aufbaus stabilisierend, indem sie die Grenzflächenspannung zwischen Polymerisat/wäßrigem Dispergiermedium reduzieren. Die stabilisierende Wirkung von Schutzkolloiden beruht in erster Linie auf einer sterischen Abschirmung der dispergierten
25 Teilchen. Es handelt sich in der Regel um Substanzen, deren Molekulargewicht oberhalb 1500 liegt, wobei sie an die dispergierten Teilchen sowohl chemisch als auch physikalisch gebunden sein können. Im weitesten Sinne sind diese Schutzkolloide selbst polymere Materialien, die daher die Wirkung des eigentlichen modifizierenden Polymerisats beeinträchtigen können.

30 Derartige Stabilisatoren, die auch bei der Emulsionspolymerisation herangezogen werden können, sind z.B. herkömmliche oberflächenaktive Mittel, wasserlösliche Polymere, wie Polyvinylalkohol oder Polyvinylpyrrolidon, sowie polymerisierbare Mo-

nomeren. Derartig polymerisierbare funktionelle Monomeren, die in polymerisierter Form als Ersatz für herkömmliche oberflächenaktive Mittel dienen können, sind z.B. Carboxylmonomeren, Acrylamide oder polymerisierbare oberflächenaktive Mittel mit Sulfonatgruppen.

5 Ein Problem bei der Verwendung stabilisierender Mittel ist die Koaleszenz, d.h. das unerwünschte Zusammenfließen der Latexteilchen in der Emulsion, wodurch kein redispergierbares Pulver mehr erhalten werden kann. Diese Zusammenballung zu größeren Polymerisatsekundärteilchen (Koagulat) ist bei gegebenem Polymerisatgehalt
10 der wäßrigen Dispersion umso kritischer, je feinteiliger die in disperser Verteilung befindlichen Teilchen sind, da die Grenzfläche mit abnehmendem Teilchendurchmesser überproportional wächst.

Neben den stabilisierten wäßrigen Polymerisatdispersionen sind vor allem die durch
15 Trocknung aus diesen Dispersionen zugänglichen Pulver von großer Bedeutung. Redispergierbare Pulver sind aufgrund ihrer leichten Handhabbarkeit, des einfacheren, platzsparenden Transports, der einfacheren Dosierbarkeit und der kostengünstigeren Lagerhaltung von Vorteil. Aufgrund des leicht verfügbaren Dispergiermediums „Wasser“ ist die Pulverform auch in dieser Hinsicht wünschenswert.

20 Die durch Trocknungsverfahren, wie beispielsweise Gefrier- oder Sprühtrocknung, erzeugten Polymerisatpulver, wobei insbesondere bei der Sprühtrocknung größere Pulvermengen erzeugt werden können, sollten vollständig reversibel dispergierbar sein. Es treten aber bei Zusatz von Wasser in der Regel nicht vollständig befriedigende
25 Ergebnisse auf. Dies hängt damit zusammen, daß sich beim Trocknen die in der Dispersion befindlichen hochdispersen Teilchen zwangsläufig aneinander annähern, bis bei Kontakt der Oberflächen der Teilchen irreversible Veränderungen auftreten, wie die bereits erläuterte Koaleszenz oder auch eine Aggregation der Teilchen. Hierdurch werden die Oberflächeneigenschaften der dispersen Phase so verändert, daß bei der
30 Zugabe von Wasser die Affinität der Teilchen zueinander größer ist, als diejenige zum Wasser, so daß es zu keiner eigentlichen Redispersion mehr kommt.

Ferner können die bereits angesprochenen Emulgatoren bzw. Schutzkolloide, wie beispielsweise Polyvinylalkohol, eine Verringerung der Reaktivität der redispergierten Polymerteilchen zur Folge haben. Mit anderen Worten kann das redispergierbare Pulver nach der erneuten Dispergierung teilweise oder ganz seine Reaktivität sowie die damit verbundenen Eigenschaften verlieren.

Eine Möglichkeit, das äußere Erscheinungsbild wäßriger Polymerisatdispersionen nach dem Trocknen nicht irreversibel zu verändern, besteht im Zusatz von sogenannten Trocknungshilfsmitteln, die auch als Sprühhilfsmittel bekannt sind. Diese Trocknungshilfsmittel sind wasserlösliche Substanzen, die bei der Trocknung eine Matrix ausbilden und so die Polymerisatteilchen einbetten. Beim Redispergieren mit Wasser löst sich die Matrix wieder auf und die Polymerisatteilchen werden nahezu unverändert wiedererhalten. Auf eine derartige Technik greift die EP 0 770 640 A2 zurück. Sie beschreibt die Herstellung von Polymerisatpulvern durch Trocknung wäßriger Polymerisatdispersionen, wobei die dispergierten Polymerisate, die eine positive oder negative Oberflächenladung besitzen, unter Zusatz eines Trockenhilfsmittels in Lösung gehalten werden. Dieses Trockenhilfsmittel ist ein Polyelektrolyt, der in ein Polyion und ein Gegenion dissoziiert, wobei das Gegenion die zur Oberflächenladung des Polymerisats entgegengesetzte Ladung besitzen muß. Der Polyelektrolyt erfüllt damit die Funktion eines zusätzlichen Stabilisators, der das Polymerisat in Lösung hält. Das Polymerisat wird nicht in Gegenwart des Stabilisators polymerisiert, sondern liegt bereits als fertiges Polymer vor. Der stabilisierende Effekt wird hier durch ein quasi als Emulgator wirkendes weiteres Molekül erreicht.

Eine weitere Möglichkeit, stabilisierte Dispersionen aus wasserunlöslichem Latex zu erhalten, ist aus der EP 0 441 037 A1 bekannt. Diese beschreibt anionisch stabilisierte Dispersionen aus Latex und einem quaternären kationischen Polymer, wobei beide Komponenten als lösliche Polymere getrennt hergestellt und gelagert werden. Beide Komponenten werden dann zusammen auf die Anwendungsoberfläche gesprüht, um eine nicht auswaschbare Trockenbeschichtung zu bilden, wobei das kationische Polymer als Ausflockungsmittel dient. Die kationischen Polymeren tragen somit nicht

zur Stabilisierung der Dispersion bei, sondern zerstören diese unter Ausfällen der Latex-Polymere (sog. Brechen der Emulsion) und Bildung einer Beschichtung.

In der EP 0 286 008 B1 ist die Verwendung von wäßrigen kationischen Kunststoffdispersionen zum Imprägnieren und Grundieren von saugfähigen Substraten beschrieben. Die kationischen Dispersionpolymerisate enthalten 80 bis 99 Gew.-% ethylenisch ungesättigte Monomere aus der Gruppe Vinylester, Methacrylester, Acrylester, Vinylaromaten, Vinylchlorid, Ethylen, Acrylnitril, Diester von Maleinsäure und/oder Fumarsäure, Vinylpyrrolidon, 1 bis 20 Gew.-% ethylenisch ungesättigte kationische wasserlösliche Monomere, 0 bis 19 Gew.-% ethylenisch ungesättigte hydrophile Monomere mit einer oder mehreren funktionellen Gruppen aus der Reihe COOH, -NR¹R², -CONR¹R², wobei R¹ und R² für H oder -CH₂OR mit R=H oder (C₁-C₈)-Alkyl stehen, und bis zu 19 Gew.-% ethylenisch ungesättigte Monomere mit einer oder mehreren OH-Gruppen. Die Monomeren werden so ausgewählt, daß die Mindestkationenaktivität der Dispersionen von 20 bis 200 µmol/g Feststoff, gemessen bei pH 7, beträgt und sich 60 bis 99 % der kationischen Ladung auf der Oberfläche der Teilchen befindet, und die Dispersionen eine minimale Filmbildungstemperatur (MFT) zwischen 0 und 40°C besitzen. Die Polymerisatpartikel der Dispersionen weisen einen mittleren Teilchendurchmesser von 0,02 bis 0,2 µm auf. Die kationischen Dispersionen finden Verwendung zum Imprägnieren und Grundieren von Mauerwerk, Beton, Putzflächen, geschliffenem Putz, Gipsflächen oder Mauersteinen. Dispergierbare Pulver werden jedoch nicht beschrieben.

Nach der JP 55 104 955 A wird eine wäßrige Dispersion eines kationischen ethylenisch ungesättigten Polymers beschrieben, das eine Glasumwandlungstemperatur T_g < 50°C besitzt und ein kationisches wasserlösliches oder wasserdispergierbares ethylenisch ungesättigtes Oligomer und/oder Polymer und/oder kationisierbare ethylenisch ungesättigte Monomeren in wäßriger Phase enthält. Die Polymeren dienen als Additive zur Verbesserung der Eigenschaften von Zementprodukten. Hierdurch werden die Wasserbeständigkeit, Wasserundurchlässigkeit, Festigkeit, Adhäsion, chemische Beständigkeit und Haltbarkeit eines Zementprodukts, wie Mörtel, verbessert. Die Emulsionspolymerisation dieser Polymere wird entweder durch Radikalpo-

lymerisation von alpha- oder beta-ethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart von kationischen wasserlöslichen und/oder wasserdispergierbaren Oligomeren und/oder Polymeren oder durch radikalische Polymerisation von alpha- oder beta-ethylenisch ungesättigten Monomeren erreicht, die teilweise durch kationische ethylenisch ungesättigte Monomere, wie Dimethylaminoethylmethacrylatester von Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure usw., ersetzt sind. Nachteilig an dieser Lehre ist einerseits der sehr eingeschränkte Rahmen der verwendbaren Polymeren sowie das sehr beschränkte Anwendungsgebiet für Zementformulierungen. Außerdem müssen die hergestellten Polymeren eine Glasumwandlungstemperatur $T_g < 50^\circ\text{C}$ besitzen, um zum Beispiel Mörtel die gewünschten Eigenschaften zu verleihen.

Ferner dient das kationische Acrylharz nach diesem japanischen Patent als Wasserdispergiermittel und wird als zusätzliches Additiv eingesetzt. In der Tat dient die Verwendung des kationischen wasserlöslichen oder -dispergierbaren Oligomers und/oder Polymers dazu, die Koagulation des Latex im Zement zu verhindern. Darüber hinaus ist in der JP 55 104 955 A kein redispergierbares Pulver beschrieben und auch nicht vorgesehen. Es ist aus den bereits erläuterten Gründen sehr viel schwieriger, zusätzlich zu einer stabilen Dispersion ein aus dieser gewinnbares redispergierbares Pulver bereitzustellen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die nach den eingangs beschriebenen Verfahren hergestellten wäßrigen Dispersionen so weiterzubilden, daß unter Beibehaltung vorteilhafter Eigenschaften oder in Einzelfällen zur Erzeugung verbesserter Eigenschaften die Verfahrensführung und die Auswahl der Ausgangsmaterialien flexibler gestaltet werden können. Ferner soll das Verfahren unabhängig von der jeweiligen Funktionalität der zu dispergierenden Polymeren diese in wäßriger Dispersion zuverlässig stabilisieren. Zudem sollen diese Dispersionen insofern verbessert werden, daß sie bei ihren Endanwendungen, wie beispielsweise in kunststoffhaltigen, zementgebundenen Systemen, aufgrund von wünschenswerten Folgereaktionen zu verbesserten Anwendungsprodukten führen. Außerdem soll es möglich sein, aus den Dispersionen ein redispergierbares Pulver zu gewinnen, das seine vorteilhaften Eigenschaften nach erneuter Dispersion im wäßrigen Medium im wesentlichen beibehält. Auf

stabilisierende Zusätze in Form von Emulgatoren und Schutzkolloiden sowie Trockenhilfen oder Sprühhilfen soll verzichtet werden können.

Erfindungsgemäß wird obige Aufgabe gelöst durch ein Verfahren A) zur Herstellung wäßriger Dispersionen von (Co-)Polymerisaten unter Verwendung eines Polymers mit kationischer Funktionalität, gegebenenfalls unter Einsatz üblicher Zusätze, wobei das Polymer mit kationischer Funktionalität durch (Co-)Polymerisation im wäßrigen Medium von olefinisch ungesättigten (Co-)Monomeren erhalten wird, worin mindestens ein (Co-)Monomer eine kationische Funktionalität aufweist, weitere (Co-)Monomeren zugegeben werden und in Gegenwart geeigneter Initiatoren polymerisiert wird, wobei die Polymeren und/oder (Co-)Monomeren so ausgewählt sind und das Verfahren derart gesteuert wird, daß ein (Co-)Polymerisatteilchen mit heterogener Morphologie gebildet wird und das erhaltene dispergierte (Co-)Polymerisat eine Glasumwandlungstemperatur T_g von mehr als etwa 50°C aufweist.

Überraschenderweise besitzen die Polymeren mit kationischer Funktionalität für das erfindungsgemäß gebildete (Co-)Polymerisat die einem Emulgator oder einem Schutzkolloid entsprechende Wirkung und führen bereits während der Emulsionspolymerisation zu einer Stabilisierung der dispergierten copolymerisierten Teilchen. Es wird durch eine Art „Einpolymerisation“ des Polymers mit kationischer Funktionalität ein in Dispersion stabiles Latexteilchen erzeugt, wobei die nach dem Verfahren A) hergestellten Latexteilchen eine heterogene Morphologie mit einer bestimmten Glasumwandlungstemperatur T_g aufweisen. "Heterogene Morphologie" muß in diesem Zusammenhang nicht bedeuten, daß zwingend zwei oder mehrere verschiedene Glasumwandlungstemperaturen T_g vorhanden sein müssen. Es bedeutet vielmehr, daß sich in den (Co-)Polymerisatteilchen Bereiche unterschiedlicher Zusammensetzungen, d.h. beispielsweise Phasen, ausbilden. Erfindungsgemäß kann zum Beispiel eine inverse Kern-Schale-Morphologie gebildet werden. Hierbei kann das (Co-)Polymerisatteilchen im wesentlichen eine äußere Phase (Schale) im Form weitgehend hydrophober Bereiche sowie im wesentlichen eine innere Phase (Kern) in Form weitgehend hydrophiler Bereiche aufweisen. Alternativ kann mit dem erfindungsgemäßen Verfahren auch eine sogenannte Brombeerstruktur (raspberry-like

structure) erzeugt werden. Selbstverständlich sind auch Mischformen mit heterogener Morphologie erhältlich. Bevorzugt wird die Emulsionspolymerisation dabei derart durchgeführt, daß der Anteil an Polymer mit kationischer Funktionalität in der äußeren Phase größer ist als in der inneren Phase. Die in diesem Zusammenhang variierbaren Parameter und Bedingungen sind dem Fachmann bekannt. Hierfür wird auf „Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers“, P.A. Lovell und M.S. El-Aasser, 1997, insbesondere S. 293-326, verwiesen.

Bei erfindungsgemäß erhaltener Kern-Schale-Morphologie ist wiederum die Glasumwandlungstemperatur von großer Bedeutung. Die Glasumwandlungstemperatur kann entweder mittels Messung, zum Beispiel durch DSC-Methoden, oder durch theoretische Berechnung ermittelt werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden die Glasumwandlungstemperaturen (midpoint temperature gemäß ASTM D3418-82) von Copolymeren gemäß einer empirischen Näherung von Fox berechnet (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. (ser II) 1,123 (1956) und Ullmann's Enzyklopädie der Technischen Chemie, Bd. 19, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, 1980, S. 17/18). Für die Glasumwandlungstemperatur gilt demnach:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_A}{T_{gA}} + \frac{w_B}{T_{gB}} + \dots + \frac{w_n}{T_{gn}}$$

wobei gilt

$$w_A + w_B + w_C + \dots = 1$$

und w_A, w_B, \dots die Massenbrüche der Monomeren a, b, ... und T_{gA}, T_{gB}, \dots die Glasumwandlungstemperaturen der entsprechenden Copolymeren bedeuten. Die Glasumwandlungstemperaturen bestimmter Homopolymerisate der vorgenannten Monomeren sind

bekannt und zum Beispiel in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH, Weinheim, Vol. A21 (1992), S. 169 aufgelistet.

Die Polymeren und/oder (Co-)Monomeren werden hierbei so ausgewählt, daß das
5 erhaltene dispergierte (Co-)Polymerisat eine Glasumwandlungstemperatur T_g von
mehr als etwa 50°C aufweist. Bekanntermaßen läßt sich durch Wahl und Menge der
verwendeten Monomeren die Glasumwandlungstemperatur steuern. Dem Fachmann
sind die im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens anzuwendenden Kriterien zur
Einstellung der Glasumwandlungstemperatur bekannt, so daß hier weitergehendere
10 Erörterungen entfallen können. Auch kann die Glasumwandlungstemperatur T_g von
der inneren Phase (Kern) und der äußeren Phase (Schale) jeweils modifiziert werden,
um die Anpassung an den gewünschten Verwendungszweck zu ermöglichen. Ist eine
sehr schnelle Filmbildung erwünscht, dann besitzt bevorzugt die innere Phase einen
möglichst tiefen T_g -Wert, vorzugsweise unterhalb von 50°C , wodurch eine Koales-
15 zenz des Latex-Teilchens eintritt. Dies ist dann von Vorteil, wenn ein kontinuierlicher
Dispersionsfilm hergestellt werden soll, was z.B. bei Beschichtungsanwendungen der
Fall ist.

Wenn keine schnelle Filmbildung bei Raumtemperatur erfolgen soll, liegt die Glasum-
20 wandlungstemperatur T_g über 50°C . In entsprechenden Anwendungen kann dies von
Bedeutung sein, weil damit die Stabilität von redispergierbaren Pulvern erhöht wird
und höhere mechanische Eigenschaften der Endanwendung erzielt werden können.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform liegt der T_g -Wert der äußeren Phase mög-
25 lichst hoch und gleichzeitig der T_g -Wert der inneren Phase möglichst tief. So ist es
besonders vorteilhaft, wenn die äußere Phase eine Glasumwandlungstemperatur T_g
von mehr als etwa 50°C und die innere Phase von weniger als etwa 50°C , insbeson-
dere zwischen etwa -70 bis $+50^\circ\text{C}$, aufweist. Hierdurch werden insbesondere gün-
stige Eigenschaften erzielt, da die äußere Phase dem gesprühten Pulver eine erhöhte
30 Stabilität gibt und die innere Phase das Produkt nach der Redispersion verfilmt.

Der Ausdruck „Polymer mit kationischer Funktionalität“ ist nicht besonders beschränkt, solange es durch (Co-)Polymerisation im wäßrigen Medium von olefinisch ungesättigten (Co-)Monomeren erhalten wird und im Molekül zumindest eine kationische Funktion vorhanden ist. Unter den Begriff „Polymer“ fallen Homopolymere, Copolymere, Blockpolymere oder Propfcopolymere wie auch Oligomere. Für den Fachmann ist offensichtlich, daß jegliche (co-)polymerisierbaren Ausgangsmonomeren mit olefinisch ungesättigten Funktionalitäten für dieses Polymer in Frage kommen. Bevorzugt fallen im Polymer mit kationischer Funktionalität auf etwa 1 Gew.-Teil Monomer mit kationischer Funktionalität 0 bis etwa 50 Gew.-Teile, insbesondere etwa 0,1 bis 20 Gew.-Teile (Co-)Monomer.

Das Polymer geht aus copolymerisationsfähigen olefinisch ungesättigten Verbindungen hervor, wobei dies beispielsweise sind: ein Vinylester von (C₁-C₁₈)-Carbonsäuren, z.B. Vinylacetat, Vinylpropionat und dergleichen; ein (Meth-)Acrylester von (C₁-C₈)-Alkoholen, z.B. Methylmethacrylat, Butylmethacrylat, Octylmethacrylat, Ethylacrylat, Isobutylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat; ein Vinylaromat, wie z.B. Styrol, Vinyltoluol, Vinylchlorid, ein Ethylen, ein Acrylnitril, ein Diester von Maleinsäure und/oder Fumarsäure, ein Vinylpyrrolidon, ein Aminoacrylat- oder -methacrylatester, ein Vinylpyridin, ein Alkylaminogruppen enthaltender Vinylether, ein Alkylaminogruppen enthaltendes Acrylamid/Methacrylamid oder ein eine quaternäre Ammoniumgruppe enthaltendes Monomer, wie 2-Hydroxy-3-acrylopropyldimethylammoniumchlorid oder 3-Methacryloxypropyldimethylammoniumchlorid, oder dergleichen sein kann. Bevorzugt geht die kationische Funktionalität auf eine quaternäre Ammoniumgruppe zurück. Vorzugsweise werden Acrylate und/oder Methacrylate, sowie Ester- als auch Amidverbindungen eingesetzt. Die Kettenlänge zwischen Ester/Amid und dem quaternären Stickstoff ist typischerweise C₂ bis C₄. Auch Amine, die im sauren pH-Bereich protoniert werden, können eingesetzt werden. Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Monomeren zur Herstellung des Polymers mit kationischer Funktionalität sind beispielsweise: N,N-[(3-Chloro-2-hydroxypropyl)-3-dimethylammoniumpropyl]-methacrylamidchlorid (DMAPMA-epi), N-[3-(Dimethylamino)propyl]-methacrylamidhydrochlorid (DMAPMA-HCl), N-[3-(Trimethylammonium)-propyl]-methacrylamidchlorid (MAPTAC), 2-Hydroxy-3-methacryloxypropyl-trimethylammonium-

chlorid, Dimethyldiallylammoniumchlorid, Aziridinylethylmethacrylat, Morpholinoethylmethacrylat, Trimethylammoniummethyl-methacrylatchlorid, Dimethylaminopropylmethacrylat, 1,2,2,6,6-Pentamethylpiperidinylmethacrylat, Aminopropylvinylether, Diethylaminopropylether und tert-Butylaminoethylmethacrylat.

Das Polymer mit kationischer Funktionalität kann erfindungsgemäß entweder in einem vorgeschalteten Schritt durch Homo- oder (Co-)Polymerisation von Monomeren mit kationischer Funktionalität bzw. mit weiteren Comonomeren hergestellt und sofort, ohne isoliert zu werden, weiterverarbeitet werden (in situ-Weiterverarbeitung); oder das Polymer mit kationischer Funktionalität kann zunächst gesondert hergestellt und vor der erfindungsgemäßen Weiterverarbeitung isoliert werden. Selbstverständlich kann auch jedes kommerziell erhältliche Polymer mit kationischer Funktionalität, welches die genannten Voraussetzungen erfüllt, eingesetzt werden.

Bevorzugt entfallen im erhaltenen (Co-)Polymerisat auf etwa 1 Gew.-Teil Monomer (mit kationischer Funktionalität) des Polymers mit kationischer Funktionalität etwa 2 bis 250 Gew.-Teile, insbesondere etwa 10 bis 150 Gew.-Teile übrige (Co-)Monomeren. Erfindungsgemäß enthält das hergestellte (Co-)Polymerisat etwa 0,001 bis 50 Mol-%, insbesondere etwa 0,1 bis 35 Mol-% Monomereinheiten mit kationischer Funktionalität.

Die vorliegende Erfindung unterliegt im Hinblick auf die Wahl der (Co-)Monomeren, die in Gegenwart des kationischen Polymers polymerisiert werden, keiner besonderen Einschränkung. Es sind alle dem Fachmann bekannten (co-)polymerisierbaren Monomeren einsetzbar. Beispielhaft seien genannt: alpha,beta-ethylenisch ungesättigte Monomere, wie Acrylatester, Methacrylatester und Carboxylatester, Säuren und deren Salze, wie Acrylsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, Vinylsulfonsäure, Vinyltoluolsulfonsäure sowie ungesättigte zweibasige Säuren, deren Halbester und Salze, alpha-beta-ungesättigte Amide, Vinylester, vinylsubstituierte aromatische Verbindungen, heterocyclische Verbindungen mit Vinylgruppen, Vinylidenhalogenide, alpha-Olefine, Diallylphthalate, Divinylbenzole, Alkylacrylate, Trimethylolpropantrimethylacrylate,

Ester der Acryl- und der Methacrylsäure mit Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Styrole, Alkohole, Polyole, Glycidylalkohole, Glykole und Polycarbonsäuren.

Bevorzugt können neben kationischen Monomeren auch Monomere copolymerisiert werden, deren protonierte reaktive Gruppe(n) bei entsprechender Anhebung des pH-Wertes deprotoniert wird (werden). Derartige Gruppen sind dem Fachmann bekannt. Neben einer kationischen Funktionalität kann in den (Co-)Monomeren auch zumindest eine anionische Funktionalität vorhanden sein. Somit entstehen amphotere Systeme, welche als solche stabil sind und nicht koagulieren. Diese überraschenden Eigenschaften sind in dieser Form im Stand der Technik nicht bekannt.

Grundsätzlich kann das erfindungsgemäße Verfahren A) kontinuierlich, semikontinuierlich oder als Batch-Prozeß durchgeführt werden. Dies hängt auch davon ab, ob das Polymer mit kationischer Funktionalität separat hergestellt wird oder unmittelbar nach der in situ-Herstellung weiterverarbeitet wird. Beispielsweise kann nach Herstellung des kationischen Polymers das Verfahren batchweise durchgeführt werden. Darüber hinaus ist es dem Fachmann klar, daß er zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens A) die Grundsätzlichkeiten einer Emulsionspolymerisation bedenken muß. So werden beispielsweise radikalische Initiatoren zur Durchführung der Polymerisation eingesetzt. Die vorliegende Erfindung unterliegt bei der Auswahl der Initiatoren keinerlei relevanten Einschränkung. Die im Rahmen der Erfindung eingesetzten radikalischen Initiatoren sind entweder wasserlöslich oder wasserunlöslich, d.h., sie sind dann monomerlöslich. Geeignete wasserlösliche Initiatoren sind Natrium-, Kalium- und Ammoniumperoxodisulfat, Wasserstoffperoxid und wasserlösliche Azoverbindungen wie 2,2'-Azobis(2-amidinopropandihydrochlorid), 2,2'-Azobis[2-methyl-N-(2-hydroxyethyl)propionamid], und 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid. Geeignete monomerlösliche Initiatoren sind organische Hydroperoxide, wie tert-Butylhydroperoxid, Pinanhydroperoxid, p-Menthanhydroperoxid, Cumolhydroperoxid und Diisopropylphenylhydroperoxid, organische Peroxide, wie Dibenzoylperoxid, Dilaurylperoxid und Diacetylperoxid, sowie monomerlösliche Azoverbindungen, wie Azoisobutyronitril. Es können auch Gemische von Initiatoren eingesetzt werden.

Anstelle eines radikalischen Initiators kann auch ein Initiatorsystem, das aus einem radikalischen Initiator der oben geschilderten Art und einem wasserlöslichen Reduktionsmittel besteht, eingesetzt werden. Der eigentliche radikalische Initiator wird demnach während der Polymerisation gebildet, was beispielsweise durch thermische Zersetzung obigen Initiators, aber auch durch Reaktion des Initiators mit einem wäßrigen Reduktionsmittel erfolgen kann. Die wasserlöslichen Reduktionsmittel wirken als Aktivatoren für die Initiatoren. Geeignete Reduktionsmittel sind Ascorbinsäure, Natrium-, Kalium- und Ammoniumsulfid, Bisulfid und Metabisulfid, Natriumformaldehydsulfoxylat, Weinsäure, Zitronensäure und Glucose. Sie können in Kombination mit einem Schwermetallsalz eingesetzt werden. Die Reduktionsmittel werden in der Regel in einer Menge von 0,01 bis 2 Masse-%, bezogen auf die zugegebenen Gesamtmonomeren, eingesetzt. Sie werden zumeist während der Polymerisation zugesetzt. Die Initiatoren oder die Initiatorkombination werden in der Regel in einer Menge von 0,01 bis 2 Masse-%, bezogen auf die gesamten Monomeren, eingesetzt. Besonders bevorzugt sind 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid, Wasserstoffperoxid und tert-Butylhydroperoxid in Kombination mit einem Reduktionsmittel, z.B. Natriumformaldehydsulfoxylat.

Übliche Zusätze können je nach anwendungstechnischen Bedingungen mitverwendet werden. Als Beispiele seien genannt Verdickungsmittel, Pigmente, flammfestigkeits-erhöhende Stoffe, Vernetzer, Füllstoffe, Verstärkungsmittel, Verfilmungshilfsmittel, Antioxidantien, Fungizide, Entschäumer, Weichmacher, Konservierungsmittel, Netzmittel, Rheologiemodifizierungshilfsmittel, Vernetzer, Harze, Klebhilfsmittel, Antiblockmittel und dergleichen, die in üblichen Mengen zugesetzt werden können.

Die Herstellung der Dispersion erfolgt erfindungsgemäß bevorzugt ohne Emulgatorzusatz, gegebenenfalls kann jedoch auch eine geringe Menge an Emulgator eingesetzt werden. Der Anteil an Emulgator liegt zweckmäßigerweise unter etwa 3 Gew.-%, insbesondere unter etwa 1,5 Gew.-%. Bevorzugt liegt der Emulgatoranteil sogar unter 1,0 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt unter 0,5 Gew.-% oder vor allem unter 0,2 Gew.-%.

Die Polymerisation wird vorzugsweise zwischen etwa 50 und 100°C, insbesondere zwischen etwa 60 und 90°C, durchgeführt. Die Temperatur kann hierbei beispielsweise vom verwendeten Initiatorsystem abhängen. Die Anfangstemperatur beträgt in
5 Einzelfällen vorzugsweise etwa 70°C. Die auf die exotherme Reaktion bei der Polymerisation zurückgehende Wärmeentwicklung kann genutzt werden, um die Reaktionstemperatur zwischen 80 und 90°C einzustellen, wobei gegebenenfalls gekühlt werden muß, um den angegebenen Temperaturrahmen nicht zu überschreiten. Es kann auch die insgesamt entstehende Wärmemenge abgeführt werden, um die An-
10 fangstemperatur von etwa 70°C im Verlauf der Reaktion beizubehalten oder sogar noch zu unterschreiten. In Einzelfällen kann in einem Autoklaven gearbeitet werden, was die Möglichkeit erschließt, die Polymerisation oberhalb von 100°C durchzuführen. Der pH-Wert des wäßrigen Dispergiemediums beträgt während der radikalischen wäßrigen Emulsionspolymerisation in der Regel 2 bis 10. Nach Ende der Poly-
15 merisation kann der pH-Wert auf einen Wert von etwa 2 bis 12 eingestellt werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren B) zur Herstellung wäßriger Dispersionen von (Co-)Polymerisaten unter Verwendung eines Polymers mit kationischer Funktionalität, gegebenenfalls unter Einsatz üblicher Zusätze, wobei das
20 Polymer mit kationischer Funktionalität durch (Co-)Polymerisation im wäßrigen Medium von olefinisch ungesättigten (Co-)Monomeren erhalten wird, worin mindestens ein (Co-)Monomer eine kationische Funktionalität aufweist, weitere (Co-)Monomeren zugegeben werden und in Gegenwart geeigneter Initiatoren polymerisiert wird, wobei das Polymer mit kationischer Funktionalität in Gegenwart einer Saat in
25 situ gebildet wird.

Überraschenderweise sind die Eigenschaften dieser Polymeren mit kationischer Funktionalität hinsichtlich des erfindungsgemäß gebildeten (Co-)Polymerisats mit denjenigen von Emulgatoren oder Schutzkolloiden vergleichbar, wodurch die copolymeri-
30 sierten Teilchen in Dispersion stabilisiert werden. Es wird durch eine Art „Einpolymerisation“ des Polymers mit kationischer Funktionalität ein in Dispersion stabiles

Latexteilchen erzeugt, wobei das Verfahren B) jedoch aus einer Saatpolymerisation hervorgeht.

Bei der Saatpolymerisation, die sich insbesondere zur Herstellung monodisperser Latices eignet, legt man ein Latex mit einheitlicher Teilchengröße vor. Zu diesem Saat-Latex werden die zu polymerisierenden Monomeren in Monomerzulaufweise zudosiert. Die Polymerisation wird dabei so durchgeführt, daß die vorgelegten Latexteilchen unter Erhalt der Monodispersität des Systems volumenmäßig zunehmen, jedoch zahlenmäßig nicht anwachsen. Die Teilchenzahl ist dabei proportional zum Vorlageanteil, und man erhält eine enge Teilchen-Größenverteilung. Zur Ausbildung der Saat werden erfindungsgemäß etwa 0,1 bis 25 Gew.-%, insbesondere etwa 0,5 bis 20 Gew.-%, des (Co-)Monomers, bezogen auf das fertige (Co-)Polymerisat, herangezogen. Die (Co-)Monomeren können die für die Herstellung des kationischen Polymers verwendeten Monomeren oder jedes andere Monomer (Fremdlatex) sein; die Monomeren zur Herstellung der Saat sind generell unabhängig von den nachfolgend verwendeten Monomeren.

Die erfindungsgemäß mittels der vorgeschalteten Saatpolymerisation hergestellten (Co-)Polymerisatteilchen besitzen eine äußerst homogene Teilchengröße, d.h., die Teilchen sind (weitgehend) monodispers. "Monodispers" bedeutet in diesem Zusammenhang, daß die mittleren Teilchendurchmesser vorzugsweise um etwa $\pm 10\%$ variieren. Derartige homogene Teilchengrößen sind mit den bekannten Verfahren des Standes der Technik nicht stets möglich oder häufig mit sehr großem verfahrenstechnischen Aufwand und geringen Ausbeuten verbunden. Beim erfindungsgemäßen Verfahren B) kann zudem die Teilchengröße des hergestellten (Co-)Polymerisats gezielt eingestellt werden. Die gebildeten Latex-Teilchen besitzen bevorzugt einen mittleren Durchmesser von etwa 30 bis 1000 nm; insbesondere etwa 50 bis 600 nm.

Das Polymer mit kationischer Funktionalität kann sowohl ein Homopolymer, Copolymer, Blockpolymer oder Propfocopolymer als auch ein Oligomer sein und unterliegt keiner besonderen Einschränkung, sofern das kationische Polymer aus der (Co-)Polymerisation olefinisch ungesättigter Monomeren hervorgegangen ist und zumindest

eine kationische Funktionalität besitzt. Auf Beispiele der zur Herstellung des Polymers geeigneten Monomeren mit kationischer Funktionalität wird auf die Beispiele bei Verfahren A) hingewiesen. Bevorzugte Monomeren mit kationischer Funktionalität sind ebenfalls quaternäre Ammoniumgruppen enthaltende Monomere. Für den Fachmann ist es offensichtlich, daß jegliche (co-)polymerisierbaren olefinisch ungesättigten Ausgangsmonomeren für dieses Polymer in Frage kommen. Bevorzugt fallen in dem Polymer mit kationischer Funktionalität auf etwa 1 Gew.-Teil Monomer mit kationischer Funktionalität von 0 bis etwa 50 Gew.-Teile, insbesondere etwa 0,1 bis 20 Gew.-Teile (Co-)Monomer.

Das Polymer mit kationischer Funktionalität wird somit erfindungsgemäß in einem vorgeschalteten Schritt durch Homo- oder (Co-)Polymerisation von olefinisch ungesättigten (Co-)Monomeren, wobei mindestens ein (Co-)Monomer eine kationische Funktionalität aufweist, mittels einer Saftpolymerisation hergestellt und wird unmittelbar, ohne isoliert zu werden, weiterverarbeitet (in situ-Weiterverarbeitung); oder das Polymer mit kationischer Funktionalität kann unabhängig vom erfindungsgemäßen Verfahren zunächst hergestellt, isoliert und anschließend weiterverarbeitet werden. Selbstverständlich kann auch jedes kommerziell erhältliche Polymer mit kationischer Funktionalität, welches die genannten Voraussetzungen erfüllt, eingesetzt werden.

Bevorzugt entfallen im erhaltenen (Co-)Polymerisat auf etwa 1 Gew.-Teil Monomer (mit kationischer Funktionalität) des Polymers mit kationischer Funktionalität etwa 2 bis 250 Gew.-Teile, insbesondere etwa 10 bis 150 Gew.-Teile übrige (Co-)Monomere. Erfindungsgemäß kann das hergestellte (Co-)Polymerisat etwa 0,001 bis 50 Mol-%, insbesondere etwa 0,1 bis 35 Mol-% Monomereinheiten mit kationischer Funktionalität enthalten.

Die vorliegende Erfindung unterliegt im Hinblick auf die Wahl der (Co-)Monomeren, die in Gegenwart des kationischen Polymers polymerisiert werden, keiner relevanten Einschränkung. Es sind alle dem Fachmann bekannten (co-)polymerisierbaren Monomeren einsetzbar. Für Beispiele der einsetzbaren Comonomeren wird auf die bei Verfahren A) im einzelnen aufgeführten Comonomeren hingewiesen.

Bevorzugt werden die Polymeren und/oder (Co-)Monomeren derart ausgewählt, daß das erhaltene dispergierte (Co-)Polymerisat eine Glasumwandungstemperatur T_g von mehr als etwa 50°C aufweist. Hierzu wird auf die Ausführungen bei Verfahren A) verwiesen.

5 In einer bevorzugten Ausgestaltung können neben den kationischen Monomeren auch Monomere copolymerisiert werden, deren protonierte reaktive Gruppe(n) bei entsprechender Anhebung des pH-Wertes deprotoniert wird (werden). Zusätzlich zu einer kationischen Funktionalität können die (Co-)Monomeren zumindest eine anionische
10 Funktionalität aufweisen. Hierdurch können amphotere Systeme erhalten werden, die in stabiler Form vorliegen und nicht koagulieren. Derartige Gruppen sind dem Fachmann bekannt.

Grundsätzlich kann das erfindungsgemäße Verfahren B), je nach dem, ob das Polymer mit kationischer Funktionalität separat oder in situ hergestellt wurde, kontinuierlich,
15 semikontinuierlich oder als Batch-Prozeß durchgeführt werden, wobei selbstverständlich die Grundsätze einer Emulsionspolymerisation zu bedenken sind. Bei in situ Weiterverarbeitung des kationischen Polymers kann das Verfahren beispielsweise kontinuierlich oder als Batch-Prozeß durchgeführt werden. Die Polymerisation wird in
20 üblicher Weise zwischen etwa 50 und 100°C , insbesondere zwischen etwa 60 und 90°C durchgeführt. Die Temperatur kann beispielsweise vom verwendeten Initiatorsystem abhängen. Es werden auch hier radikalische Initiatoren, einzeln, als Gemisch oder gegebenenfalls mit geeigneten Aktivatoren eingesetzt, die den bereits bei Erläuterung des Verfahrens A) angeführten entsprechen. Die Initiatoren oder die Initiator-
25 kombination werden in der Regel in einer Menge von $0,01$ bis 2 Masse-%, bezogen auf die gesamten Monomeren, eingesetzt.

Dem Fachmann bekannte übliche Zusätze können je nach der beabsichtigten Verwendung in geeigneten Mengen zugesetzt werden. Auf den Einsatz von Emulgatoren wird
30 jedoch weitestgehend verzichtet, wobei die Menge an Emulgator zweckmäßigerweise unter etwa 3 Gew.-% oder unter etwa $1,5$ Gew.-%, bevorzugt unter $1,0$ Gew.-%, ganz besonders bevorzugt unter $0,5$ Gew.-% oder vor allem unter $0,2$ Gew.-% liegt.

Gegenstand der Erfindung sind ebenfalls die stabilisierten wäßrigen Dispersionen, die nach den oben beschriebenen Verfahren A) oder B) erhältlich sind. Diese zeichnen sich insbesondere durch ihre hohe Stabilität sowie die Flexibilität der Ausgangsmaterialien aus.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann zu der erhaltenen wäßrigen Dispersion (Dispersion 1) mit einer Sorte Latexteilchen eine weitere wäßrige Dispersion (Dispersion 2) mit anderen Latexteilchen zugemischt werden. Die Dispersion 1 liegt vorzugsweise zu Dispersion 2 in einem Gewichtsverhältnis von etwa 5:95 bis 95:5, bevorzugt etwa 10:90 bis 90:10, insbesondere etwa 20:80 bis 80:20 vor. Diese Dispersion 2 kann eine wäßrige Dispersion aus Homo- oder Copolymeren sein. Beispiele für Monomeren sind Vinylacetat, Ethylen, Vinylversat, Acrylat, Methacrylat, Styrol und/oder Butadien. Selbstverständlich sind im Rahmen der Erfindung auch andere Monomeren einsetzbar, die dem Fachmann bekannt sind. Durch diese Zugabe einer weiteren Dispersion können die Eigenschaften entsprechend optimiert werden.

Ferner betrifft die Erfindung auch redispergierbare Pulver, die durch Entfernen des Wassers aus den zuvor beschriebenen wäßrigen Dispersionen erhältlich sind. Das Entfernen des Wassers erfolgt in üblicher Weise durch Trocknung, insbesondere durch Sprüh- oder Gefriertrocknen. Bevorzugt enthält das erfindungsgemäße redispergierbare Pulver ein (Co-)Polymerisat aus etwa 0,01 bis 50 Gew.-% kationischen Monomeren und etwa 50 bis 99,99 Gew.-% (Co-)Monomeren; gegebenenfalls können etwa 0 bis 5 Gew.-% Emulgator sowie übliche Zusätze zugesetzt werden.

Das redispergierbare Pulver kann als pulverförmige Fertigmischung verwendet werden, die nur noch mit Wasser angerührt werden muß. Es kann je nach gewünschtem Anwendungszweck in mehr oder weniger konzentrierter Form in Wasser redispergiert werden.

Besonders vorteilhaft kann bei der vorliegenden Erfindung ein hoher Feststoffgehalt in der hergestellten Dispersion erzielt werden, wobei eine Dispersion mit bis zu etwa 75% Feststoffgehalt im wäßrigen Medium möglich ist. Zweckmäßigerweise wird in der Regel eine wäßrige Dispersion mit etwa 20 bis 60%, insbesondere etwa 30 bis 50% Feststoffgehalt hergestellt.

Durch Zumischen eines weiteren Pulvers zu diesem erhaltenen Pulver können die Eigenschaften entsprechend optimiert werden. Hierzu wird ein Pulver 1 von einer Sorte Latexteilchen mit einem weiteren Pulver 2 von anderen Latexteilchen gemischt. Bevorzugt liegt das Gewichtsverhältnis von Pulver 1 zu Pulver 2 bei etwa 5:95 bis 95:5, bevorzugt etwa 10:90 bis 90:10, insbesondere etwa 20:80 bis 80:20. Das Pulver 2 kann aus Homo- oder Copolymeren aufgebaut sein, die aus den folgenden Monomeren ausgewählt sind: Vinylacetat, Ethylen, Vinylversat, Acrylat, Methacrylat, Styrol und/oder Butadien. Diese Aufzählung ist nur beispielhaft und nicht beschränkend, es können beliebig andere Monomeren eingesetzt werden.

Die wäßrige Dispersion und das redispergierbare Pulver gemäß der vorliegenden Erfindung können vielseitig verwendet werden. So eignen sich die erfindungsgemäßen Dispersionen zur Verwendung in Verbund- und Beschichtungsmörteln, Zementfarben und Klebstoffen, kunststoffhaltigen zementgebundenen Systemen, insbesondere in Mörtel, und kunststoffgebundenen zementfreien Bindemitteln, insbesondere in zementfreien Mörteln, Gipsmörteln, Grundierungen, Putzen, Teppich-, Holz-, Pulver- und Bodenklebstoffen, sowie in Tapetenkleister, Dispersionspulverfarben und Glasfaserverbundsystemen.

Diese erfindungsgemäßen wäßrigen (Co-)Polymerisatdispersionen und die aus ihnen durch Trocknung erhältlichen redispergierbaren (Co-)Polymerisatpulver eignen sich insbesondere zur Modifizierung von zementären Bauklebern und zur Erhöhung der Wasserfestigkeit. Neben einer bevorzugten Anwendung in Fliesenklebern ist auch der Einsatz in zementhaltigen Produkten allgemeiner Art möglich. Bezogen auf Zement wird das (Co-)Polymerisat dabei zumeist in einer Menge von 3 bis 30 Gew.-%, vorteilhafterweise in einer Menge von 7 bis 20 Gew.-% zugesetzt. In typischer Weise

enthalten solche modifizierten Mörtel: 50 bis 85 Gew.-Teile Sand (arithmetisches Mittel der Korngrößendurchmesser im Bereich von 0.1 bis 0.3 mm), 15 bis 40 Gew.-Teile Zement und das (Co-)Polymerisat im Gewichtsverhältnis Polymer/Zement = 0.03 bis 0.30. Selbstverständlich können diverse Zusätze wie Cellulose, Fasern und dergleichen je nach Bedarf zugegeben werden.

Insbesondere eignen sich die ausgehend von der Saatchi-Polymerisation hergestellten (Co-)Polymerisate in Form des redispergierbaren Pulvers als Füllmaterial für Säulen in chromatographischen Trennverfahren, wie bei der Gaschromatographie oder der Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) sowie als Eichmaterial für Vorrichtungen zur Vermessung der Teilchengröße, da die Teilchen aufgrund des Herstellungsverfahrens weitgehend gleiche Durchmesser besitzen, d.h. homogen bzw. monodispers sind.

Erfindungsgemäße redispergierbare Pulver können darüber hinaus als Träger zur verzögerten Freisetzung für Wirkstoffe aller Art eingesetzt werden. Die Wirkstoffe können hierbei entweder durch Einpolymerisieren in das (Co-)Polymerisatteilchen oder durch Zugabe bei der Redispergierung der Teilchen zugeführt werden. Der enthaltene Wirkstoff wird dann verzögert freigesetzt, was beispielsweise durch Zugabe oder Einbringen in ein wirkstofflösendes Medium erfolgen kann. Die eingesetzten Wirkstoffe können im landwirtschaftlichen Bereich Einsatz finden, beispielsweise sind dies Fungizide, Herbizide, Phytohormone, Insektizide, Nematizide, Rodentizide und Akarizide. Im Nahrungsmittelsektor eignen sich Vitamine, Mineralstoffe und dergleichen als Wirkstoffe, die mittels des redispergierbaren Pulvers in verzögerter Form abgegeben werden. Auch im Arzneimittelsektor finden die erfindungsgemäßen redispergierbaren Pulver in Form von Trägermaterialien für die Aufnahme später freizusetzender beliebiger Arzneimittel Verwendung.

Die gewünschten verbesserten Eigenschaften der erfindungsgemäßen Dispersionen sowie der durch Trocknung erhältlichen Pulver beruhen darauf, daß ein Polymer mit kationischer Funktionalität in einem Emulsionspolymerisationsverfahren zum Teil bzw. vollständig die Funktion eines oberflächenaktiven Mittels oder Schutzkolloids

übernimmt und zwar unabhängig von weiteren Funktionalitäten im Molekül. Es spielt keine Rolle, ob das Polymer mit der kationischen Funktionalität in homo- oder copolymerisierter Form vorliegt.

- 5 Die mit der Erfindung verbundenen Vorteile sind vielschichtig. So besitzen die erfindungsgemäßen Verfahren A) und B) bezüglich der quantitativen und qualitativen Rahmenbedingungen gegenüber den eingangs geschilderten Lehren des Standes der Technik eine überraschende Flexibilität. Diese wird nur durch jeweils eine Bedingung eingeschränkt: Beim Verfahren A) durch die Ausbildung einer heterogenen Morpho-
10 logie sowie Einstellung der Glasübergangstemperatur T_g über 50°C und beim Verfahren B) durch die zusätzliche Saatpolymerisation. Emulgatoren sind erfindungsgemäß nicht zwingend erforderlich. Hierdurch können mit derartigen stabilisierenden Zusätzen verbundene Nachteile gänzlich ausgeschlossen werden. Es kann sogar auf jegliche weitere stabilisierende Mittel verzichtet werden. Dennoch zei-
15 gen die erhaltenen Verfahrensprodukte sehr günstige Eigenschaften, wie verbesserte Verarbeitbarkeit, besseres Abbindeverhalten (Adhäsion), gute Wasserbeständigkeit und höhere Lagerstabilität. Ein besonderer Vorteil liegt darin, daß das anfallende Verfahrenserzeugnis bei den angesprochenen Endanwendungen zu verbesserten Eigen-
20 schaften führt. Die gezielte Steuerung der Eigenschaftsprofile der zu modifizierenden Substrate, d.h. die verbesserte Wirkung durch die zugesetzten Teilchen, kommt umso mehr zur Geltung, je feinteiliger die Teilchen zugesetzt werden. Durch Einbeziehung der Saatpolymerisation können sehr homogene Teilchen mit monodispersen, sehr klei-
nen Teilchendurchmessern gezielt hergestellt werden, die sogar den hohen Anforderun-
25 gen chromatographischer Trennsysteme oder Eichmaterialien entsprechen. Die erfindungsgemäßen redispergierbaren Pulver sind auch besonders vorteilhaft als inerte Trägermaterialien für eine Vielzahl von Wirkstoffen, beispielsweise aus dem landwirtschaftlichen Bereich, dem Nahrungsmittel- und Arzneimittelsektor, einsetz-
bar. Diese Wirkstoffe können hierdurch leichter dosiert und aufgrund der verzögerten Freisetzung gezielter eingesetzt werden. Mit besonderem Vorteil können die erfin-
30 dungsgemäßen Verfahren A) und B) zum Teil kombiniert werden, wodurch sich die vorteilhaften Eigenschaften in gewünschter Weise entsprechend kombinieren lassen und so individuell für jede Anwendung gezielt einstellbar sind. Durch Auswahl der

Glasumwandlungstemperatur kann zusätzlich eine Anpassung an den gewünschten Verwendungszweck erfolgen.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Beispielen, welche die erfindungsgemäße Lehre nicht beschränken sollen, im einzelnen erläutert. Dem Fachmann sind im Rahmen der erfindungsgemäßen Offenbarung weitere Ausführungsbeispiele offensichtlich.

In den Beispielen werden folgende Abkürzungen verwendet:

MMA	Methylmethacrylat,
BA	Butylacrylat,
MAPTAC	N-[3-(Trimethylammonium)propyl]-methacrylamidchlorid,
DMApMA	N-[3-(Dimethylamino)propyl]-methacrylamid,
DMApMA-epi	N,N-[3-Chloro-2-hydroxypropyl]-3-dimethylammoniumpropyl]-methacrylamidchlorid,
AA	Acrylsäure,
GMA	Glycidylmethacrylat,
VEOVA®-10	Vinylester von Versatic 10® (VEOVA® X ist eine Marke der Firma Shell und steht für Vinylester von Carbonsäuren, die auch als Versatic® X-Säuren bezeichnet werden),
Triton®	Marke von Rohm & Haas für ein Sortiment von nicht ionogenen Tensiden,
TBHP-70	tert-Butylhydroperoxyd, 70%-ig in Wasser und
V-50	2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid:

Beispiel 1

In einen 2l-Glasreaktor, ausgerüstet mit einem Rührer und einer Temperaturregelung, wurden nacheinander 10,0 g Triton® X-405, 0,6 g Natriumlaurylsulfat und 450 g entionisiertes Wasser hinzugegeben. 2,4 g der später verwendeten Monomermischung (in diesem Beispiel bestehend aus Methylmethacrylat, Acrylsäure, Methacrylsäure und Butylacrylat) wurden als Saatmonomer vorgelegt. Anschließend wurde mit Stickstoff

gespült und unter Rühren auf 75°C erwärmt. Eine Minute später wurden 1,0 g 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid (Wako Chemicals GmbH; nachfolgend als V-50 bezeichnet) in einer Portion dazugegeben. Beim Erreichen dieser Temperatur wurden gleichzeitig 35,0 g einer 55%igen wäßrigen Lösung von N,N-[(3-Chloro-2-hydroxypropyl)-3-dimethylammoniumpropyl]methacrylamidchlorid (nachfolgend als DMAPMA-epi bezeichnet) zusammen mit 60,0 g entionisiertem Wasser während einer halben Stunde zudosiert. 30 Minuten nach dem Start der obigen Zuläufe wurden 5,7 g V-50, gelöst in 60 g Wasser, während 3,5 Std. zudosiert. Es wurde darauf geachtet, daß die Temperatur während der ganzen Zeit zwischen 74 und 76°C gehalten wurde. 30 Minuten nach dem Polymerisationsstart wurden während 3,0 Std. eine Monomermischung von 252 g Methylmethacrylat, 24 g Acrylsäure, 2,4 g Methacrylsäure und 252 g Butylacrylat zudosiert. Nachdem alle Zuläufe beendet waren, wurde auf 35°C abgekühlt. Der Festkörper betrug 49,6%, die Viskosität 607 mPas; der pH-Wert lag bei 2,7.

Beispiel 2

Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei jedoch die wäßrige DMAPMA-epi Lösung parallel mit der Monomermischung bestehend aus 252 g Methylmethacrylat, 24 g Acrylsäure, 2,4 g Methacrylsäure und 252 g Butylacrylat zudosiert wurde. Die Koagulation trat nach 30 Minuten des Monomerzulaufes ein.

Beispiel 3

Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei jedoch 520 g Vinylacetat, 25 g Acrylsäure und 2,5 g Methacrylsäure als Monomermischung während 3,0 Std. zudosiert wurde. Das Beispiel zeigt, daß das in-situ polymerisierte Kolloid als Stabilisator nicht nur bei Comonomeren auf Acrylatbasis in der Emulsionspolymerisation wirksam ist, sondern auch mit anderen Monomeren funktioniert. Der Festkörper dieser Dispersion betrug 49,5%, die Viskosität 96 mPas; der pH-Wert lag bei 2,7.

Beispiel 4

Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei jedoch 380 g Vinylacetat, 150 g VEOVA[®]-10, 25 g Acrylsäure und 2,5 g Methacrylsäure als Monomermischung während 3,0 Std. zudosiert wurden. Das Beispiel zeigt, daß das in-situ polymerisierte Kolloid generell als Stabilisator in Emulsionspolymerisationen verwendbar ist. Auch bei der beschriebenen Monomierzusammensetzung wird die erfindungsgemäße Stabilisierung erzielt. Der Festkörper betrug 49,4%, die Viskosität 173 mPas; der pH-Wert lag bei 2,7.

Beispiel 5

Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei jedoch 220 g Styrol, 200 g Butylacrylat, 40 g Acrylsäure und 10 g Glycidylmethacrylat als Monomermischung während 3,0 Std. zudosiert wurde. Der Festkörper betrug 46,1%, die Viskosität 95 mPas; der pH-Wert lag bei 2,8.

Beispiel 6

Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei jedoch 35 g einer 50%igen wäßrigen Lösung von N-[3-(Trimethylammonium)propyl]-methacrylamidchlorid (nachfolgend als MAPTAC bezeichnet) anstelle von DMAPMA-epi in der ersten Stufe zugegeben wurde. Das Monomer MAPTAC besitzt wie DMAPMA-epi auch eine quartäre Ammoniumgruppe, und kann deshalb ebenfalls zur Bildung eines in-situ hergestellten Kolloids eingesetzt werden, das als Latexstabilisator wirkt. Der Festkörper betrug 50,5%, die Viskosität 497 mPas; der pH-Wert lag bei 2,5.

Beispiel 7

In einen 2l-Glasreaktor, ausgerüstet mit einem Rührer und einer Temperaturregelung, wurden nacheinander 3,6 g Dodecylmercaptan, 1,0 g Natriumhydrogencarbonat und 660 g entionisiertes Wasser in den Reaktor gegeben. Anschließend wurde mit Stickstoff gespült und unter Rühren auf 60°C erhitzt. Die wäßrige Monomerlösung bestand aus 73,8 g MAPTAC und der ein stündige Monomerzulauf bestand aus 99,7 g Methylmethacrylat, 11,1 g Butylacrylat und 36,9 g VEOVA[®] 9. Eine Minute später wurden 1,3 g V-50 in einer Portion zugegeben. 15 Minuten nach dem Start der obigen Zuläufe wurden 4,9 g V-50, gelöst in 15 g Wasser, während 3,5 Std. zudosiert. Es

wurde darauf geachtet, daß die Temperatur während der ganzen Zeit zwischen 79 und 81°C gehalten wurde. 75 Minuten nach dem Polymerisationsstart wurden während 2 1/4 Std. eine Mischung von 272 g Methylmethacrylat und 272 g Butylacrylat zudosiert. Nachdem alle Zuläufe beendet waren, wurde auf 60°C gekühlt, mit 20 g Wasser verdünnt und etwas später weiter auf 30°C gekühlt und die Dispersion analysiert. In diesem Beispiel wird emulgatorfrei gearbeitet, d.h., die Stabilisierung des Latex erfolgt nur durch das in der ersten Phase der Polymerisation hergestellte kationische Polymer (Kolloid). Der Festkörper betrug 50,0%, die Viskosität 1560 mPas; der pH-Wert lag bei 4,6. Das berechnete Tg der Schale (25%) beträgt ca. +70°C, dasjenige des Kerns (75%) +4°C.

Beispiel 8

Sprühtrocknung von Dispersionen:

Die Dispersionen aus Beispiel 6 und 7 wurden nach dem üblichen Verfahren sprühgetrocknet. Die Dispersion 7 wurde vor dem Versprühen noch mit 10 Teilen teilhydrolysiertem Polyvinylalkohol (Hydrolysegrad 88%; Viskosität 4 mPas als 4%ige Lösung) auf 90 Teile Dispersion vermischt. Der Feststoffanteil wurde mit Wasser auf 25% eingestellt und über eine Zweistoffdüse versprüht. Als Verdüskomponente diente auf 4 bar vorgepreßte Luft; die gebildeten Tropfen wurden mit 110 - 115°C heißer Luft im Gleichstrom getrocknet. In beiden Fällen resultierte ein freifließendes, redispergierbares Pulver.

Das nachfolgende Anwendungsbeispiel zeigt die verbesserten Eigenschaften der erfindungsgemäßen Dispersionen und Pulver in zementhaltigen Produkten:

Beispiel 9

Zur anwendungstechnischen Prüfung der erfindungsgemäßen Polymerdispersionen bzw. Pulver wird wie folgt vorgegangen:

Es wird zunächst eine Mörtelmasse mit folgender Zusammensetzung hergestellt:

60,0 g Quarzsand gemäß DIN 1164, Teil 7 der Korngruppe 0.1 bis 0.3 mm;

35,0 g Portlandzement CEM 52.5;

24,0 g Wasser;

0,4 g Cellulose (MB2000xp, Herkules) sowie

5,0 g erfindungsgemäßes (Co-)Polymerisat.

Anhand dieser Mörtelzusammensetzung wurden verschiedene Versuche durchgeführt, wobei die Haftzugfestigkeit, Naßlagerung und Wasserfestigkeit bestimmt wurden. Für die Auswertung der Haftfestigkeit lag der Entwurf für die Europäische Norm CEN/prEN 1348 von Oktober 1993 zugrunde.

Die folgenden Parameter wurden bestimmt:

- Haftzugfestigkeit:

Es wurden Steinzeugfliesen (EN 176) mit Abmessungen 50 mm x 50 mm verwendet.

Nach einer Einlegezeit innerhalb von 5 min nach Auftrag wurde mit 20 N für 30 sec.

belastet. Die Haftzugprüfung erfolgte nach 28 Tagen, gelagert bei 50% relativer Luftfeuchtigkeit und bei 23°C (Normklima).

- Naßlagerung:

Es wurden Steinzeugfliesen (EN 176) mit Abmessungen 50 mm x 50 mm verwendet.

Nach einer Einlegezeit innerhalb von 5 min nach Auftrag wurde mit 20 N für 30 sec.

belastet. Die Haftzugprüfung erfolgte nach 7 Tagen Normalklima und 20 Tagen unter

Wasser.

- Wasserfestigkeit:

Dividiert man die Haftfestigkeit nach Naßlagerung durch die Standard-Lagerung (Trockenlagerung), entspricht die resultierende %-Zahl der Wasserfestigkeit. Je

kleiner die Zahl desto schlechter ist die Wasserfestigkeit.

Die nachfolgenden Tabellen I und II zeigen die erzielten Ergebnisse:

- a) Ergebnisse bei der wäßrigen Dispersion von Beispiel 1:

Tabelle I

Copolymerisat	Verarbeitbarkeit	Haftung Standard	Haftung Naßlagerung	Naß/Standard
		(N/mm ²)	(N/mm ²)	(%)
PVOH-stabilisiert MMA/BA	sehr gut	1,22	0,31	25,4
Beispiel 1	sehr gut	1,26	1,13	89,7

Dieses mit in situ-Polymer mit kationischer Funktionalität hergestellte erfindungsgemäße (Co-)Polymerisat bietet verbesserte Haftung nach der Naßlagerung.

- b) Ergebnisse bei dem pulverförmigem Copolymerisat nach Beispiel 6

Tabelle II

Copolymerisat	Verarbeitbarkeit	Haftung Standard	Haftung Naßlagerung	Naß/Standard
		(N/mm ²)	(N/mm ²)	(%)
PVOH-stabilisiert St/BA	sehr gut	1,63	0,62	38,3
Pulver von Disp. aus Bsp. 6 (Beispiel 8)	sehr gut	1,10	0,80	72,7

- Auch hier zeigt das erfindungsgemäße (Co-)Polymerisat eine verbesserte Haftung nach der Naßlagerung.

Insgesamt verfügt der erfindungsgemäß modifizierte Mörtel somit über hervorragende Haftfestigkeit auf mineralischen Untergründen, insbesondere nach Naßlagerung. Ferner verfügen solchermaßen modifizierte Klebemörtel in gebrauchsfertigem Zustand über eine sehr gute Verarbeitbarkeit, wie dies vom Verarbeiter gefordert wird.

* * *

Patentansprüche

- 5
1. Verfahren zur Herstellung wäßriger Dispersionen von (Co-)Polymerisaten unter Verwendung eines Polymers mit kationischer Funktionalität, gegebenenfalls unter Einsatz üblicher Zusätze, wobei das Polymer mit kationischer Funktionalität durch (Co-)Polymerisation im wäßrigen Medium von olefinisch ungesättigten (Co-)Monomeren erhalten wird, worin mindestens ein (Co-)Monomer eine kationische Funktionalität aufweist, weitere (Co-)Monomeren zugegeben werden und in Gegenwart geeigneter Initiatoren polymerisiert wird, wobei die Polymeren und/oder (Co-)Monomeren so ausgewählt sind und das Verfahren derart gesteuert wird, daß ein (Co-)Polymerisatteilchen mit heterogener Morphologie gebildet wird und das erhaltene dispergierte (Co-)Polymerisat eine Glasumwandlungstemperatur T_g von mehr als etwa 15 50°C aufweist.
2. Verfahren zur Herstellung wäßriger Dispersionen von (Co-)Polymerisaten unter Verwendung eines Polymers mit kationischer Funktionalität, gegebenenfalls unter Einsatz üblicher Zusätze, insbesondere nach Anspruch 1, wobei das Polymer mit kationischer Funktionalität durch (Co-)Polymerisation im wäßrigen Medium von olefinisch ungesättigten (Co-)Monomeren erhalten wird, worin mindestens ein (Co-)Monomer eine kationische Funktionalität aufweist, weitere (Co-)Monomeren zugegeben werden und in Gegenwart geeigneter Initiatoren polymerisiert wird, wobei das Polymer mit kationischer Funktionalität in Gegenwart einer Saat in situ gebildet wird.
- 25
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei die heterogene Morphologie bevorzugt Kern-Schale-Morphologie, insbesondere eine Brombeerstruktur, ist.
- 30

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das (Co-)Polymerisatteilchen mit Kern-Schale-Morphologie eine hydrophile innere Phase und eine hydrophobe äußere Phase aufweist.

5. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Glasumwandlungstemperatur T_g des (Co-)Polymerisats zwischen etwa 50 und 120°C, insbesondere zwischen etwa 50 und 100°C liegt.

6. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß im erhaltenen (Co-)Polymerisat auf etwa 1 Gew.-Teil Monomer (mit kationischer Funktionalität) des Polymers mit kationischer Funktionalität etwa 2 bis 250 Gew.-Teile (Co-)Monomer entfallen.

7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß zur Ausbildung der Saat etwa 0,1 bis 25 Gew.-%, insbesondere etwa 0,5 bis 20 Gew.-%, des (Co-)Monomers, bezogen auf das fertige (Co-)Polymerisat, herangezogen werden.

8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die (co-)polymeren Saat- bzw. Latex-Teilchen weitgehend monodispers sind.

9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die (co-)polymeren Saat- bzw. Latex-Teilchen einen mittleren Durchmesser von etwa 30 bis 1000 nm, insbesondere etwa 50 bis 600 nm aufweisen.

10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 3 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Glasumwandlungstemperatur T_g des Kerns unter etwa 50°C und die der Schale über etwa 50°C liegt.

11. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Polymer mit kationischer Funktionalität auf etwa 1 Gew.-Teil Monomer mit kationischer Funktionalität 0 bis etwa 50 Gew.-Teile, insbesondere etwa 0,1 bis 20 Gew.-Teile Comonomer entfallen.

12. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die kationische Funktionalität auf eine quaternäre Ammoniumgruppe zurückgeht.

13. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die (Co-)Monomeren zumindest eine protonierte reaktive Gruppe umfassen, die bei geeigneter Anhebung des pH-Wertes deprotoniert wird.

14. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die (Co-)Monomeren zusätzlich mindestens eine anionische Funktionalität aufweisen.

15. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß bei Herstellung der Dispersion emulgatorarm oder emulgatorfrei gearbeitet wird.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Emulgator unter etwa 5 Gew.-%, insbesondere unter etwa 2,5 Gew.-%, liegt.

17. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Dispersion in üblicher Weise in ein redispersierbares Pulver überführt wird, insbesondere durch Sprüh- oder Gefriertrocknen.

18. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das erhaltene (Co-)Polymerisat etwa 0,001 bis 50 Mol-%, insbesondere etwa 0,1 bis 35 Mol-% Monomereinheiten mit kationischer Funktionalität enthält.

19. Wäßrige Dispersion, erhältlich nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 18.

5 20. Dispersion nach Anspruch 19, wobei die Teilchen mit einer Größe von etwa 30 bis 1000 nm, insbesondere etwa 50 bis 600 nm, in weitgehend monodisperser Form vorliegen und die Dispersion emulgatorarm oder emulgatorfrei ist.

10 21. Dispersion nach Anspruch 19 oder 20 dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Emulgator unter etwa 5 Gew.-%, insbesondere unter etwa 2,5 Gew.-%, liegt.

15 22. Dispersion nach mindestens einem der Ansprüche 19 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Latex-Teilchen eine heterogene Morphologie aufweisen, bevorzugt eine Kern-Schale-Morphologie, insbesondere eine Brombeerstruktur, wobei die äußere Phase eine Glasumwandlungstemperatur T_g von mehr als etwa 50°C , die innere Phase eine T_g von weniger als etwa 50°C , insbesondere zwischen etwa -70 bis $+50^{\circ}\text{C}$, aufweist.

20 23. Dispersion nach mindestens einem der Ansprüche 19 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersion eine Mischung einer wäßrigen Dispersion 1 mit einer Sorte Latexteilchen sowie einer weiteren wäßrigen Dispersion 2 mit anderen Latexteilchen darstellt.

25 24. Dispersion nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß Dispersion 1 zu Dispersion 2 in einem Gewichtsverhältnis von etwa 5:95 bis 95:5, bevorzugt etwa 10:90 bis 90:10, insbesondere etwa 20:80 bis 80:20 vorliegt.

30 25. Dispersion nach einem der Ansprüche 23 oder 24, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersion 2 eine wäßrige Dispersion aus Homo- oder Copolymeren ist, ausgewählt aus den die Polymeren aufbauenden Monomeren: Vinylacetat, Ethylen, Vinylversat, Acrylat, Methacrylat, Styrol und/oder Butadien.

26. Redispergierbares Pulver, erhältlich durch Entfernen des Wassers aus der wäßrigen Dispersion nach mindestens einem der Ansprüche 19 bis 25, insbesondere durch Sprüh- oder Gefriertrocknen.

27. Redispergierbares Pulver nach Anspruch 26, enthaltend ein (Co-)Polymerisat aus

etwa 0,01 bis 50 Gew.-% kationischen Monomeren und
etwa 50 bis 99,99 Gew.-% (Co-)Monomeren.

28. Redispergierbares Pulver nach Anspruch 26 oder 27, dadurch gekennzeichnet, daß das Pulver eine Mischung eines Pulvers 1 mit einer Sorte Latexteilchen sowie eines weiteren Pulvers 2 mit anderen Latexteilchen darstellt.

29. Redispergierbares Pulver nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, daß das Pulver 1 zu Pulver 2 in einem Gewichtsverhältnis von etwa 5:95 bis 95:5, bevorzugt etwa 10:90 bis 90:10, insbesondere etwa 20:80 bis 80:20 vorliegt.

30. Redispergierbares Pulver nach einem der Ansprüche 28 oder 29, dadurch gekennzeichnet, daß das Pulver 2 ein Pulver aus Homo- oder Copolymeren ist, ausgewählt aus den die Polymeren aufbauenden Monomeren: Vinylacetat, Ethylen, Vinylversat, Acrylat, Methacrylat, Styrol und/oder Butadien.

31. Verwendung der wäßrigen Polymerdispersion nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche 19 bis 25 in Verbund- und Beschichtungsmörteln, Zementfarben und Klebstoffen, kunststoffhaltigen zementgebundenen Systemen, insbesondere in Mörtel, und kunststoffgebundenen zementfreien Bindemitteln, insbesondere in zementfreien Mörteln, Gipsmörteln, Grundierungen, Putzen, Teppich-, Holz-, Pulver- und Bodenklebstoffen sowie in Tapetenkleister, Dispersionspulverfarben und Glasfaserverbundsystemen.

32. Verwendung des redispergierbaren Pulvers nach Anspruch 26 bis 30 in Verbund- und Beschichtungsmörteln, Zementfarben und Klebstoffen, kunststoffhaltigen zementgebundenen Systemen, insbesondere in Mörtel, und kunststoffgebundenen zementfreien Bindemitteln, insbesondere in zementfreien Mörteln, Gipsmörteln, Grundierungen, Putzen, Teppich-, Holz-, Pulver- und Bodenklebstoffen sowie in Tapetenkleister, Dispersionspulverfarben und Glasfaserverbundsystemen.

33. Verwendung des redispergierbaren Pulvers nach Anspruch 26 bis 30 als Füllmaterial für Säulen in chromatographischen Trennverfahren, insbesondere bei der Gaschromatographie und der Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC), sowie als Eichmaterial für Vorrichtungen zur Vermessung der Teilchengröße.

34. Verwendung des redispergierbaren Pulvers nach Anspruch 26 bis 30 als Träger zur verzögerten Freisetzung für Wirkstoffe aller Art, insbesondere im landwirtschaftlichen Bereich für Fungizide, Herbizide, Phytohormone, Insektizide, Nematizide, Rodentizide, Akarizide und dergleichen, im Nahrungsmittelbereich für Vitamine, Mineralstoffe und dergleichen oder im Arzneimittelsektor zur Verabreichung von Medikamenten.

* * *

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 99/05206

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F265/04 C08F285/00 C08L51/00 C08L57/00 C04B24/26
A01N25/10 A61K9/20 G01N30/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F C08L C04B A01N A61K G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 483 959 A (MASLANKA WILLIAM W ET AL) 20 November 1984 (1984-11-20) column 4, line 63 -column 5, line 5; claim 1	1,5,12
A	WO 96 41825 A (RHONE-POULENC CHIMIE ; RICHARD JOEL (FR); BETT WILLIAM (FR)) 27 December 1996 (1996-12-27) the whole document	1
A	US 5 403 894 A (TSAI MIN-CHI ET AL) 4 April 1995 (1995-04-04) the whole document	1
A	EP 0 630 909 A (NALCO CHEMICAL CO) 28 December 1994 (1994-12-28) page 8, line 14-33	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 November 1999

Date of mailing of the international search report

06/12/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Meulemans, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/05206

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 4483959	A	20-11-1984	US 4404310	A	13-09-1983
WO 9641825	A	27-12-1996	FR 2735134	A	13-12-1996
			AT 183209	T	15-08-1999
			AU 6228096	A	09-01-1997
			BR 9609238	A	11-05-1999
			CA 2220011	A	27-12-1996
			DE 69603728	D	16-09-1999
			EP 0830400	A	25-03-1998
			ES 2135236	T	16-10-1999
US 5403894	A	04-04-1995	AT 135019	T	15-03-1996
			AU 657965	B	30-03-1995
			AU 1869392	A	14-01-1993
			CA 2073154	A	12-01-1993
			CN 1068337	A, B	27-01-1993
			DE 69208754	D	11-04-1996
			DE 69208754	T	19-09-1996
			EP 0522791	A	13-01-1993
			ES 2086657	T	01-07-1996
			FI 923192	A	12-01-1993
			HK 160996	A	06-09-1996
			HU 214105	B	29-12-1997
			IL 102469	A	30-03-1995
			JP 5194681	A	03-08-1993
			MX 9204036	A	01-01-1993
			NO 922664	A	12-01-1993
			NZ 243439	A	26-10-1994
			PL 171898	B	30-06-1997
			SK 217092	A	08-02-1995
EP 0630909	A	28-12-1994	CA 2125084	A	05-12-1994
			DE 69413883	D	19-11-1998
			DE 69413883	T	01-07-1999
			ES 2126018	T	16-03-1999
			JP 7070216	A	14-03-1995

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/05206

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08F265/04 C08F285/00 C08L51/00 C08L57/00 C04B24/26
A01N25/10 A61K9/20 G01N30/48

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F C08L C04B A01N A61K G01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 483 959 A (MASLANKA WILLIAM W ET AL) 20. November 1984 (1984-11-20) Spalte 4, Zeile 63 - Spalte 5, Zeile 5; Anspruch 1	1, 5, 12
A	WO 96 41825 A (RHONE-POULENC CHIMIE RICHARD JOEL (FR); BETT WILLIAM (FR)) 27. Dezember 1996 (1996-12-27) das ganze Dokument	1
A	US 5 403 894 A (TSAI MIN-CHI ET AL) 4. April 1995 (1995-04-04) das ganze Dokument	1
A	EP 0 630 909 A (NALCO CHEMICAL CO) 28. Dezember 1994 (1994-12-28) Seite 8, Zeile 14-33	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29. November 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

06/12/1999

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Meulemans, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/05206

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4483959 A	20-11-1984	US 4404310 A	13-09-1983
WO 9641825 A	27-12-1996	FR 2735134 A	13-12-1996
		AT 183209 T	15-08-1999
		AU 6228096 A	09-01-1997
		BR 9609238 A	11-05-1999
		CA 2220011 A	27-12-1996
		DE 69603728 D	16-09-1999
		EP 0830400 A	25-03-1998
		ES 2135236 T	16-10-1999
US 5403894 A	04-04-1995	AT 135019 T	15-03-1996
		AU 657965 B	30-03-1995
		AU 1869392 A	14-01-1993
		CA 2073154 A	12-01-1993
		CN 1068337 A, B	27-01-1993
		DE 69208754 D	11-04-1996
		DE 69208754 T	19-09-1996
		EP 0522791 A	13-01-1993
		ES 2086657 T	01-07-1996
		FI 923192 A	12-01-1993
		HK 160996 A	06-09-1996
		HU 214105 B	29-12-1997
		IL 102469 A	30-03-1995
		JP 5194681 A	03-08-1993
		MX 9204036 A	01-01-1993
		NO 922664 A	12-01-1993
		NZ 243439 A	26-10-1994
		PL 171898 B	30-06-1997
		SK 217092 A	08-02-1995
EP 0630909 A	28-12-1994	CA 2125084 A	05-12-1994
		DE 69413883 D	19-11-1998
		DE 69413883 T	01-07-1999
		ES 2126018 T	16-03-1999
		JP 7070216 A	14-03-1995

THIS PAGE BLANK (USPTO)